Synthesen und Umwandlungsprodukte

in der Gruppe des

Phenylmethylpyrazolons.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Heinrich Luftschitz
aus Triest.

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1910.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Synthesen und Umwandlungsprodukte
in der Gruppe des
Phenylmethylpyrazolons.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD
LUGD
BIBL

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Heinrich Luftschitz
aus **Triest.**

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1910.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

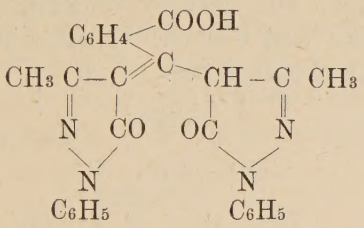
https://archive.org/details/IA41555409_0087

Vorliegende Arbeit entstand im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer und Vorstand des Laboratoriums Herrn Professor Dr. Andreas Lipp für seine zuvorkommende und rege Anteilnahme verbindlichst zu danken und Herrn Professor Dr. Georg Rohde, auf dessen Anregung und unter dessen Aufsicht diese Arbeit entstand, für das meinen Studien entgegengebrachte unermüdliche Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

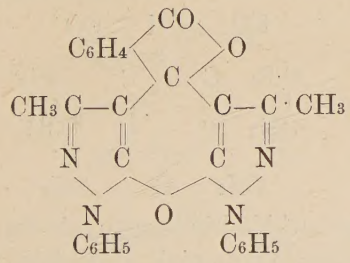
Einleitung.

Werden 1-3-5 Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid durch Erwärmen in Reaktion gebracht, so entsteht, wie zuerst Knorr[1]) beobachtet hat, ein roter Körper, der nach Untersuchungen von Bauer[2]) als ein Kondensationsprodukt der Konstitution:



anzusprechen ist.

Unterwirft man diesen von Bauer als SI bezeichneten Körper der Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln, so entsteht daraus ein weißes Produkt (SIII), das von H. Müller[3]) näher untersucht wurde und seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach der Konstitution:



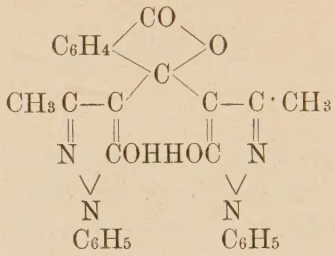
entspricht.

[1]) L. Knorr Ann. 238, 157 (1887).

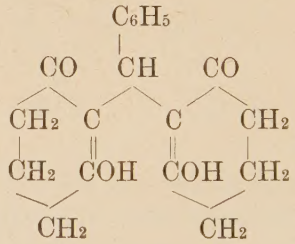
[2]) Max Bauer Dissertation, München, Techn. Hochschule.

[3]) Heinrich Müller Dissertation, München, Techn. Hochschule.

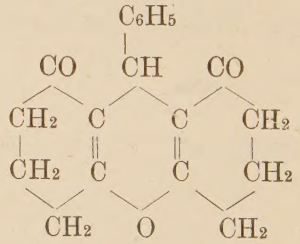
Seine Bildung aus SI vollzieht sich offenbar in der Weise, daß unter Wasserstoffwanderung intermediär die Anhydrid- und Hydroxylform:



entsteht, die dann unter Ausbildung eines Pyronringes Wasser abspaltet. Der letztere Vorgang entspricht dem von Vorländer und Strauß [1]) beobachteten Uebergang des Benzalbisdihydroresorcins:



in Phenyloktohydroxanthendion:

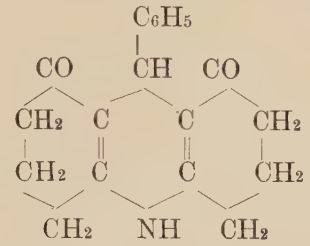


Es liegt nahe auf Verbindungen wie SIII und Phenyloktohydroxanthendion Ammoniak einwirken zu lassen, da es eine häufig beobachtete Reaktion ist, daß Brückensauerstoff durch die Imidogruppe ersetzt wird.

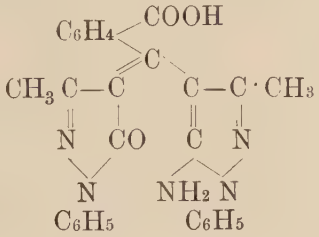
---

[1]) Vorländer und Strauß Ann. 309 u. 375.

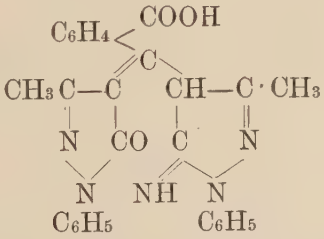
Während sich nun bei der Verbindung von Vorländer und Strauß diese Substitution tatsächlich vollzieht und ein Hydroacridinderivat, das Phenyldekahydroacridindion:



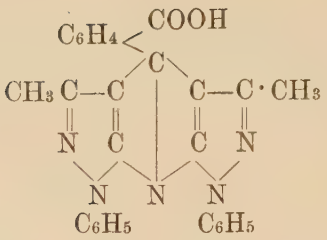
gebildet wird, erfolgt bei SIII die Einwirkung des NH_3 nach den Untersuchungen von H. Müller in der Weise, daß sich letzteres unter Sprengung der Brückenbindung addiert. Produkt der Einwirkung ist, indem sich gleichzeitig Wasserstoff verschiebt, ein roter, die Eigenschaften einer Säure besitzender Körper (R_1), dem die Konstitution:



beziehungsweise die tautomere Formel:



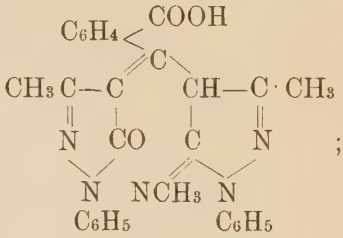
zu erteilen ist. Beim Erhitzen mit Alkalien liefert dieser Körper eine farblose, durch blaue Fuoreszenz ihrer alkoholischen und alkoholisch-alkalischen Lösungen ausgezeichnete Säure (W_1), der wahrscheinlich die Konstitution:



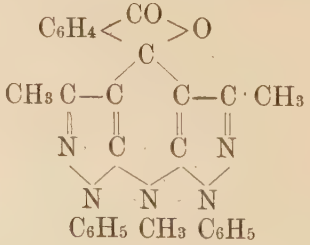
zukommt.

Dieses interessante Verhalten von NH_3 zu SIII gab Veranlassung auch die Einwirkung primärer Amine auf diese Verbindung zu studieren.

Hiebei waren zwar analoge Additionsprodukte zu erwarten wie mit NH_3, beispielsweise mit Methylamin die Verbindung:



eine Abspaltung von H_2O aus diesen Verbindungen könnte aber nicht, wie bei dem Ammoniakadditionsprodukt verlaufen, sondern müßte zu Anhydridformen wie:



führen.

Meine Untersuchungen lehrten nun, daß die Einwirkung primärer Amine auf SIII der Hauptsache nach tatsächlich in der erwarteten Weise vor sich geht.

Sehr interessante Beobachtungen wurden aber bei der Einwirkung von Alkalien auf die entstehenden Additionsprodukte gemacht.

Erhitzt man dieselben hiebei einfach zum Kochen, so erfolgt Abspaltung eines Phenylmethylpyrazolonkomplexes; erhitzt man dagegen mit Kali im Druckrohr, so entsteht merkwürdigerweise fluoreszierende Säure.

Wie diese Tatsache ihre Erklärung findet, werde ich im speziellen Teile meiner Arbeit erörtern. Hier führe ich blos an, daß dieser Vorgang notwendig auf einer Abspaltung, der in den addierten Aminen vorhandenen Alkyle beruhen muß.

Einwirkung von Methylamin auf SIII bei 140°—150°.

8 gr SIII wurden mit 10 gr 33%igem alkoholischem Methylamin (der 6fachen theoretischen Menge) im Druckrohr auf 140°—150° erhitzt.[1]) Nach 6stündigem Erhitzen war SIII völlig verschwunden und eine hellgelbe stark blau fluorezierende Lösung entstanden. Dieselbe wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und sodann mit HCl versetzt. Dabei fiel ein weißlicher, voluminöser, die Eigenschaft einer Säure besitzender Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Der so erhaltene Körper bildete weiße Nadeln mit bläulichem Schimmer, zeigte den Schmelzpunkt 276° der fluoreszierenden Säure WI v. Müller und löste sich wie diese in Alkohol mit blauer Fluoreszenz, eine Erscheinung, die wie dort besondess auf Zusatz von Ammonik oder Akali hervortritt. Die weitere Untersuchung ergab, daß die Säure tatsächlich mit WI identisch ist Zunächst bestätigte die Analyse die entsprechende empirische Zusammensetzung.
0 1428 gr Substanz gaben 0 3843 gr CO_2 0 0574 gr H_2O.
0.1328 gr 18·6 cm^3N b=716 mm t^0=20·5

Gefunden:	Berechnet: für $C_{28}H_{21}N_5O_2$
C = 73·39	
H = 4 47	
N = 15·15	C = 73·2 H = 4·6 N = 15.19

Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte die Säure dieselben dünnen Nadelformen wie WI (vergl. die nebenstehende Figur.) — Eine vergleichende Schmelzpunktsbestimmung ergab, daß beide Säuren in genau gleicher Weise bei 276° schmelzen.

[1]) Bei einigen späteren Versuchen wurde statt einer 33%igen Lösung eine 12%ige angewendet und der Ueberschuß auf das 3fache der Theorie vermindert. Der Verlauf wird dadurch nicht beeinflußt.

Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt lieferte die erhaltene Säure die charakteristische bei 268° schmelzende Acetylverbindung von WI, die bei der Analyse folgende Werte ergab

0·1363 gr Substanz gaben 0·3595 gr CO_2 0·0590 gr H_2O
0·1292 „ „ 18·12 cm^3N b=709·5 mm t^0=19

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{23}N_5O_3$
C = 71.81	C = 71.9
H = 4.81	H = 4.59
N = 14.35	N = 13.97

Schließlich wurde die Idendität noch durch die Darstellung des Methylesters bestätigt. Die Bildung desselben läßt sich wie H. Müller[1]) gezeigt hat, leicht durch Einleiten von HCl in eine erwärmte Suspension von WI in Methylalkohol erreichen. Man gewinnt dabei zunächst das in gelben Nadeln krystallisierende salzsaure Salz des Methylesters, das durch seine prächtig gelbgrüne Fluorezenz ausgezeichnet ist. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol verlieren sich Farbe und Fluoreszenz und man erhält den Ester selbst, der aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert in weißen Nadeln vom Sp. 223° erhalten wird.

Unter ganz denselben Erscheinungen und mit den gleichen Eigenschaften gewann ich das salzsaure Salz und den freien Ester aus meiner Säure. Die Analyse des freien Esters ergab folgende Zahlen:

0·1258 gr Substanz gaben 0·3368 gr CO_2 0·0574 gr. H_2O
0·1072 „ 0·2892 0·0528
0·1377 „ 18·6 cm^3N b=718 t^0=18
0·1670 „ 22 6 =719 =19

Gefunden:	Berechnet für: $C_{29}H_{23}N_5O_2$
C = 73.05, 73.57	C = 73.57
H = 5.07, 5 47	H = 4.9
N = 14.78, 14.77	N = 14.8

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Methylamin auf SIII statt des erwarteten Anlagerungsproduktes fluorezierende Säure erhalten wurde, erschien anfangs in hohem

[1]) H. Müller Dissertation S. 33.

Grade merkwürdig, denn die Bildung von W_1 kann nur erfolgen, indem sich aus dem in Reaktion tretenden Methylamin Methyl abspaltet. Im weiteren Verlauf der Untersuchung ergab sich dann, wie der Prozeß wahrscheinlich aufzufassen ist. Zunächst wurde jedoch hierauf nicht weiter eingegangen, sondern versucht, das primär zu erwartende Anlagerungsprodukt durch Einhaltung einer tieferen Temperatur zu erhalten. Das Ziel wurde erreicht durch

Einwirkung von Methylamin auf SIII bei Wasserbadtemperatur.

15 gr reines SIII wurden mit 28 gr alkoholischem Methylamin von 12% (vergl. die Fußnote auf S. 6) im Autoklaven während 4 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt.

Nach dieser Zeit bestand der Inhalt des Antoklaven aus einer tiefroten Lösung und einem grellroten Bodensatz. Die Lösung wurde abfiltriert und der rote Rückstand mit absolutem Alkohol gewaschen, wobei sich ergab, daß er ein mechanisches Gemenge eines roten Produktes mit unverändertem SIII ist, denn durch Zerreiben und Erwärmen des Rückstandes mit etwas Alkohol konnte der rote Körper ganz herausgelöst werden, während SIII weiß zurückblieb. (Sp. des umkrystallisierten Produktes 261°.) Die Menge des unveränderten SIII betrug $4^1/_2$ gr. Wird aber SIII vor dem Einfüllen sehr fein zerrieben und dann im Antoklaven mit der Lösung noch gut durchgerührt, so wird die Menge an rückständigem SIII erheblich kleiner Beispielsweise ergaben 2 weitere mit je 15 gr SIII angesetzte Versuche, bei denen so verfahren wurde, nur 2 gr beziehungsweise 1 gr an SIII als Rückstand

Die rote alkoholische Lösung wurde ohne den Alkohol vorher abzudampfen in eine zirka 2%ige Schwefelsäurelösung (500 cm^3 H_2O und 50 cm^3 20%ige H_2SO_4) unter ständigem Umrühren eingegossen, wobei ein sehr reichlicher,

voluminöser orangegefärbter Niederschlag ausfiel. Da die Untersuchung des Niederschlages ergab, daß er im Gegensatz zu dem NH_3 Anlagerungsprodukt R1 von Müller nur teilweise in Alkali löslich ist, wurde er in einer großen Reibschale gut mit sehr verdünntem Alkali (200 cm^3 H_2O + 4 cm^3 Alkali) verrieben und darauf die tiefrote Lösung von dem Ungelösten abfiltriert. Die Behandlung mit verdünntem Alkali wurde dann noch einmal wiederholt, worauf eine Probe des Rückstandes nichts wesentliches an verdünntes Alkali mehr abgab.

Aus der roten alkalischen Lösung fällte verdünnte Schwefelsäure das gelöste Produkt in Form eines sehr voluminösen, ziegelrot gefärbten Niederschlages aus, der nunmehr glatt in verdünntem Alkali löslich war.

Aus heißem Aceton unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung umkrystallisiert, erhält man das Produkt in kleinen (rhombischen) Täfelchen vom Sp. 182° aus Methylalkohol in Krystallen von gleichemSchmelzpunkt, die oft zuZwillingen vereinigt sind. (Vergl. die nebenstehende Figur.)

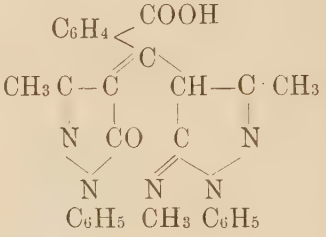
In Aethylalkohol ist das Produkt verhältnismäßig schwer löslich. Man erhält es daraus in zarten Krusten prachtvoller dunkelroter, körniger Krystalle, die bei 182°—183° schmelzen. Besonders schön werden sie erhalten, wenn das Lösen mit möglichst wenig absolteum Alkohol am Rückflußkühler bewirkt wird.

Auf diese Weise wurde nach öfterem Umkrystallisieren ein mikroskopisch vollkommen einheitliches Produkt von Sp. 183° erhalten. Bei der Verbrennung gab es folgende Resultate:

0·1504	gr	Substanz	gaben	0·3886	gr	CO_2	0.0716 gr H_2O
0·1472		„		0·3821		„	0·0739 „
0·1494		„		0.3874		„	0·0678 „
0·1559		„		20·6	cm^3N	b=715	mm t^0=21
0·1019		„		13.5	„	b=722	t^0=20

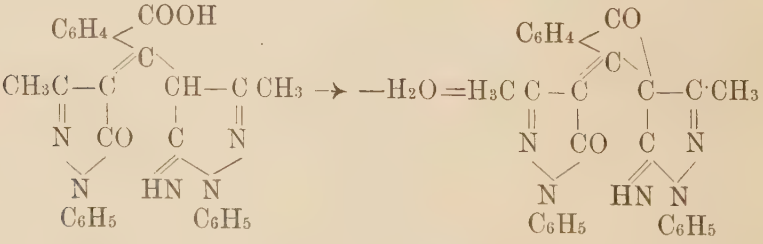
Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{25}N_5O_3$
C = 70·48, 70.79, 70.72	C = 70·87
H = 5·29, 5·58, 5.04	H = 5·09
N = 14·15 14·37	N = 14.25

Diese Zahlen sprechen dafür, daß der erhaltene Körper durch Anlagerung von Methylamin an SIII entstanden ist und wenn man die von H. Müller [1]) für RI aufgestellte Formel (Anlagerung von NH_3 an SIII) zur Grundlage nimmt, so ergibt sich für ein analog zusammengesetztes Methylaminprodukt folgende Konstitution:



Versuch einer Esterifizierung des Anlagerungsproduktes.

Da das Additionsprodukt obiger Formel gemäß eine Carbonsäure ist, so war es von Interesse, dasselbe einem Esterifizierungsversuch zu unterwerfen, besonders da H. Müller bei einem analogen Versuch mit dem Ammoniakanlagerungsprodukt, statt des erwarteten Esters, lediglich ein unter Wasseraustritt entstandenes Produkt (RIII) isoliert hatte, dessen Bildung aus RI er durch folgendes Schema erklärt.



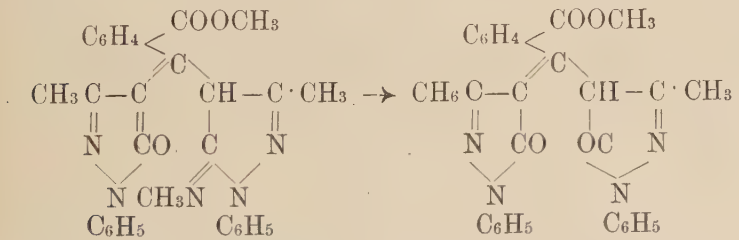
[1]) H. Müller, Dissertation S. 22.

Es ist ein in farblosen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 317°, der durch große Beständigkeit ausgezeichnet ist.

2 gr Analysensubstanz wurden analog der Vorschrift von Müller mit 30 gr Methylalkohol und 8 gr conz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt.

Während nun bei dem Versuche von Müller schon nach etwa einstündigem Kochen eine so reichliche Abscheidung des oben erwähnten weißen Körpers stattgefunden hatte, daß ein heftiges Stoßen eintrat, war in meinem Falle die Flüßigkeit selbst nach sechsstündigem Kochen noch vollkommen klar. Da auch beim Abkühlen nichts auskrystallisierte, ließ ich die Lösung einige Tage stehen. Nach dieser Zeit hatte sich eine reichliche Menge rhomboedrischer, körniger Krystalle von gelber Farbe und blauem Flächenschimmer abgesetzt, die in ihrem Aeußern vollkommen dem von Bauer beschriebenen Methylester von SI glichen. Aus Aethylalkohol umkrystallisiert, schmolz das Produkt in vollkommener Uebereinstimmung mit dem Ester vom SI bei 175°, so daß an der Idendität beider Körper nicht gezweifelt werden kann.

Es geht hieraus hervor, daß beim Erhitzen des Methylaminanlagerungsproduktes mit Methylalkohol und Schwefelsäure außer der Esterifizierung noch eine Abspaltung von Methylamin im Sinne des Schemas:



stattgefunden haben muß.

Die Bildung des Esters von SI bewog mich nun den diesbezüglichen Versuch von H. Müller zu wiederholen und es gelang mir hiebei in der Tat neben RIII auch den Ester von SI zu gewinnen, während H. Müller angibt,

aus den Mutterlaugen von RIII nur unverändertes RI erhalten zu haben.

2 gr reines RI wurden mit 30 gr Methylalkohol und 8 gr conz. H_2SO_4 cirka 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt.

Im Gegensatz zu Müller konnte ich hiebei eine Abscheidung von RIII zunächst nicht beobachten; erst nach 6stündigem Fortsetzen des Kochens und Stehenlassen der Reaktionsflüßigkeit über Nacht, hatte eine Ausscheidung von RIII in Form weißer Nadeln (Sp. 317°) stattgefunden.

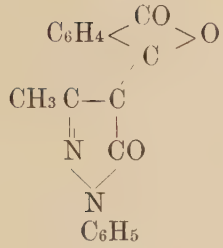
Die erhaltene Kyrstallisation wurde abfiltriert und das Filtrat weitere 3 Stunden erhitzt. Nach längerem Stehen schied sich in demselben eine neue Menge RIII aus. Davon abfiltriert und die Lösung von neuem 4 Stunden erhitzt, krystallisierten über Nacht nur noch einzelne weiße Nadeln heraus. Es wurde daher nunmehr die klarfiltrierte Lösung einer langsamen Verdunstung überlassen. Nachdem sie 2 Tage gestanden hatte, waren eine ziemliche Menge orangefarbener grober Krystalle auskrystallisiert, die aus absolutem Alkohol in schönen, gelben Rhomben mit deutlich blauem Flächenschimmer erhalten wurden und mit Ester von SI gleichzeitig erhitzt, wie dieser bei 175° schmolzen.

Im Gegensatze zu den Angaben von H. Müller wird also auch aus dem Ammoniakanlagerungsprodukt der Ester von SI gebildet.

Unerklärt bleibt aber vorläufig die Tatsache, daß das NH_3 Anlagerungsprodukt im Gegensatz zu dem Methylaminanlagerungsprodukt unter den Bedingungen der Esterbildung der Hauptsache nach im Sinne der Bildung von RIII reagiert.

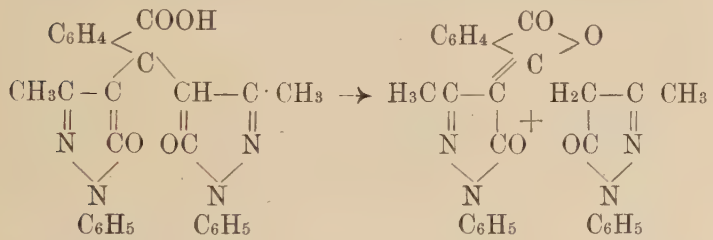
Verhalten des Methylaminanlagerungsproduktes beim Erhitzen in Nitrobenzollösung.

Wie Bauer gezeigt hat, wird SI beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol in Phenylmethylpyrazolon und einen in Alkalien unlöslichen Körper gespalten, der die Konstitution:



besitzt und von Bauer als SII bezeichnet wird.

Seine Bildung hat man sich nach dem Schema:

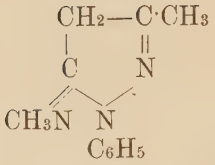


zu veranschaulichen.

Denselben Körper erhielt Müller aus seinem Ammoniakanlagerungsprodukt, als er es in obiger Weise behandelte und es war daher zu erwarten, daß sich auch das Methylaminanlagerungsprodukt entsprechend verhalten würde.

Erhitzt man dasselbe mit einer zur Lösung ausreichenden Menge von Nitrobenzol, so tritt wie bei RI ein charakteristischer Farbenwechsel aus einem feurigen Rot in Bordeaux ein, der schon für sich auf die Bildung von SII hindeutet Beim Erkalten erfolgt dann alsbald Ausscheidung von SII in Substanz, in Form der dafür charakteristischen feinen, roten Nadeln, die bei 215° schmelzen. Aus dem Filtrat fällt Alkohol nicht unbeträchtliche weitere Mengen von SII aus, so daß es von Vorteil ist, die Abscheidung desselben von vornherein durch Zugabe des mehrfachen Volumens Alkohol zur Nitrobenzollösung zu bewirken.

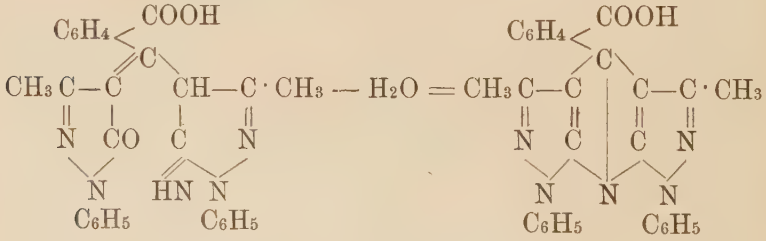
Das zweite in diesem Falle zu erwartende Spaltungsprodukt, das Methylamin-Phenylmethylpyrazolon von der Formel:



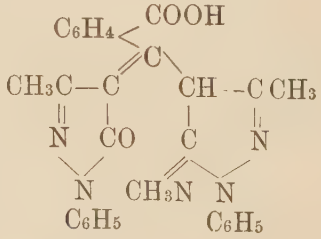
ist bis jetzt noch nicht isoliert worden. Ferner bemerke ich, daß ein analoges Isomerisationsprodukt, wie es Müller in seiner Rg [1]) genannten Substanz aus dem NH_3 Anlagerungsproduktes beim Erhitzen mit Nitrobenzol neben SII erhielt, aus dem Methylaminanlagerungsprodukt nicht zu entstehen scheint.

Verhalten des Anlagerungsproduktes zu Alkali.

Das Ammoniakanlagerungsprodukt von H. Müller ist ein Körper, der beim Kochen mit Alkalien mit größter Leichtigkeit unter Wasserabspaltung in die bereits in der Einleitung erwähnte fluoreszierende Säure WI übergeht. Läßt man die von H. Müller über die Konstitution dieser Säure geäußerte Ansicht gelten, so wird der Prozeß veranschaulicht durch die Gleichung:



Beim Methylaminanlagerungsprodukt:



[1]) H. Müller Dissertation S. 23.

ist eine entsprechende Wasserabspaltung, wie ein Blick auf die Formel dieses Körpers lehrt, nicht möglich.

Hier gestaltet sich die Einwirkung von kochenden wässrigen Alkalien folgendermaßen:

Die zunächst tieforangerote Lösung verliert allmählich ihren roten Ton und nimmt eine braungelbe Färbung an, die sich beim weiteren Erhitzen nicht mehr ändert. War die Lösung konzentriert, so scheidet sich beim Erkalten ein gelblichweißes Salz aus, das sich auf Wasserzusatz wieder löst.

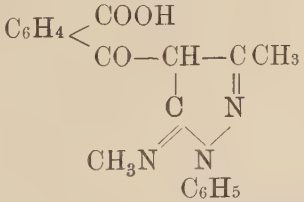
Säuren fällen aus der Lösung einen voluminösen, gelblichweißen Niederschlag aus, der in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und hieraus in vollkommen einheitlichen, etwas gelblichen, oft breiten Blättchen nebenstehender Form krystallisiert. Das Produkt löst sich außer in Alkalien auch in Soda und Alkalibikarbonaten, schmilzt bei 198°—199° zu einer gelben Flüßigkeit und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0.1572 gr Substanz gaben 0·3918 gr CO_2 0·0654 gr H_2O
0·1659 „ „ 0·4130 „ 0·0747 „
0·1060 „ „ 12·8 cm^3N b=716 mm t^0=23·5

Gefunden:

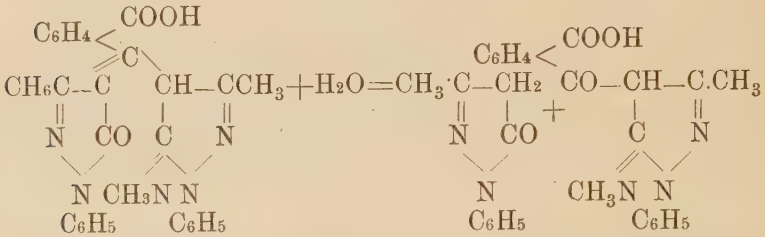
C: 67·97, 67·89
H: 4·62, 5·00
N: 12·77

Versucht man diese Zahlen zu deuten, so wird man auf folgende Formel geführt:



Ein solcher Körper, der die empirische Zusammensetzung: C_{19} H_{17} N_3 O_3 besitzt und die Werte: C = 68·06
H = 5·07
N = 12·53

erfordert, kann nur durch Abspaltung von Phenylmethylpyrazolon aus dem Anlagerungsprodukt entstehen, wie dies die folgende Gleichung veranschaulicht:



Da nun bekannt ist, daß die Methylengruppe des Phenylmethylpyrazolons mit der Carbonylgruppe von Ketonen unschwierig sich zu kondensieren vermag, lag es nahe, die Richtigkeit der obigen Ansicht dadurch zu beweisen, daß man versuchte, durch Kondensation der Spaltsäure mit Phenylmethylpyrazolon das Methylaminanlagerungsprodukt zurückzubilden.

0·1 gr der erhaltenen Säure wurde mit der genauen theoretischen Menge Phenylmethylpyrazolon (0·06 gr.) innig gemischt und im Paraffinbad erhitzt. Bei etwa 130° begann die Masse zu schmelzen, wobei gleichzeitig eine Verfärbung in braunorange eintrat, während vom Boden des Gefäßes Gasbläschen aufzusteigen begannen.

In dem Maße, wie die Temperatur zunahm, wurde die Schmelze röter und gleichzeitig wurde die Gasentwicklung lebhafter. Von etwa 180° an wurde die Schmelze wieder mehr braun und die Gasentwicklung nahm ab. Es wurde noch so langs erhitzt (auf 195°) bis die Gasentwicklung beendet war. Dann wurde die Schmelze erkalten gelassen und mit stark verdünnter Natronlauge behandelt. Hiebei zeigte sich, daß das erwartete Methylaminanlagerungsprodukt nicht entstanden war, denn statt einer roten Lösung wurde eine braungelbe, stark blau fluoreszierende Lösung erhalten, während ein Teil der Schmelze sich überhaupt in Alkali unlöslich erwies und als graugelbe Masse zurückblieb. Von dem Ungelösten abfiltriert und mit Säure übersättigt, ließ

die alkalische Lösung einen voluminösen, gelblichweißen Niederschlag ausfallen, der aus Alkohol umkrystallisiert in weißen Nadeln vom Sp. 276° erhalten wurde.

Dieser Schmelzpunkt und das Aussehen der Substanz, besonders aber auch die Fluoreszenz der alkalischen und alkoholischen Lösungen, machten es zweifellos, daß in dem erhaltenen Produkt fluoreszierende Säure vorlag.

Das daneben erhaltene, alkaliunlösliche Produkt, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol in dünnen, gelblichen Prismen vom Sp. 224°—225° erhalten wurde, erwies sich als eine Verbindung, die durch Abspaltung von CO_2 aus der Spaltsäure entsteht. Als nämlich diese Säure für sich allein auf eine Temperatur von 195° erhitzt wurde, bildete sich dieser Körper unter lebhafter Gasentwicklung annähernd quantitativ. Eine nähere Untersuchung desselben wurde noch nicht vorgenommen.

Da es möglich erschien die Bildung dieses Körpers einzuschränken, wenn man bei der Kondensation der Spaltsäure mit Phenylmethylpyrazolon die Menge des letzteren vermehrte, so wurde nunmehr ein Versuch mit der 3fachen theoritischen Menge Phenylmethylpyrazolon angestellt.

Derselbe verlief unter weit geringerer Gasentwicklung und dementsprechend war auch die Ausbeute an fluoreszierender Säure eine bessere. Eine quantitative Bestimmung derselben war aber bei den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen vorläufig nicht möglich, da die große Menge von überschüssigem Phenylmethylpyrazolon einen wahrscheinlich nicht unbeträchtlichen Teil der fluoreszierenden Säure in Lösung hält.

Beim Umkrystallisieren der fluoreszierenden Säure aus Aethylalkohol, beobachtete ich eine Erscheinung, der ich schon früher gelegentlich begegnet war, die ich aber damals nicht weiter verfolgt hatte. Ich konstatierte nämlich, daß die Mutterlauge einer aus Nadeln bestehenden Krystallisation von fluoreszierender Säure beim Verdunsten nicht mehr Nadeln, sondern würfelähnliche Rhomboeder absetzte, die

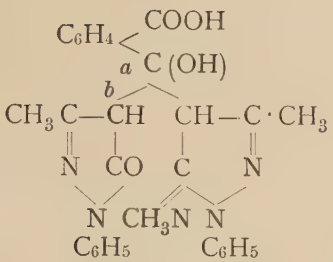
denselben Schmelzpunkt besassen, wie die Nadeln und bei nochmaligem Umkrystallisieren in diese übergingen. Weitere Versuche ergaben dann, daß auch die umgekehrte Umwandlung ermöglicht werden kann. Man erreicht dies, wenn man die Nadeln längere Zeit in ihrer Mutterlauge sich selbst überläßt.

Um die Erscheinung einwandfrei festzustellen, wurde eine größere Menge fluoreszierender Säure, die von H. Müller stammte und aus Nadeln bestand aus Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisierten zunächst ausschließlich Nadeln, die mit den Mutterlaugen stehen gelassen wurden. Am nächsten Tag hatte die Krystallisation noch ihren Charakter behalten, als sie aber mehrere Tage gestanden hatte, waren die Nadeln völlig verschwunden und statt ihrer am Boden des Reagensglases eine kompakte Masse körniger Krystalle vorhanden, die sich unter dem Mikroskop als schön ausgebildete Rhomboeder der in dem ersten Präparat beobachteten Form erwiesen. Auch hier konnten die Rhomboeder durch Umkrystallisieren aus Alkohol wieder in die Nadeln verwandelt werden, so daß erwiesen ist, daß die fluoreszierende Säure in 2 ineinander überführbaren Formen krystallisiert.

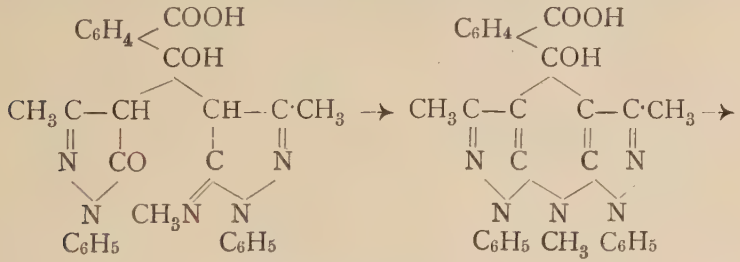
Die Tatsache, daß bei der Kondensation von Phenylmethylpyrazolon mit der Spaltsäure statt des erwarteten Methylaminanlagerungsproduktes fluoreszierende Säure entstanden war, läßt sich mit der oben gemachten Annahme über die Konstitution der Spaltsäure ebensogut in Einklang bringen, als wenn das Methylaminanlagerungsprodukt erhalten worden wäre.

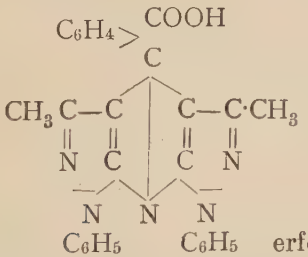
Auch die Bildung der fluoreszierenden Säure wird nämlich nur erklärlich, wenn man der Spaltsäure die angenommene Konstitution zuerteilt.

Man hat sich vorzustellen, daß bei der Einwirkung von Phenylmethylpyrazolon auf die Spaltsäure zunächst ein Additionsprodukt von der Form:



entsteht und daß nun die große Neigung zur Bildung der fluoreszierenden Säure die Ursache wird, daß statt einer Wasserabspaltung zwischen den Kohlenstoffatomen *a* und *b*, die zur Bildung des Methylaminanlagerungsproduktes führen würde, eine Wasser- und Alkoholabspaltung im Sinne des Schemas:

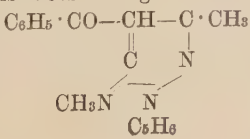




erfolgt.

Die Auffassung der Bildung der fluoreszierenden Säure aus der Spaltsäure[1]) gibt zugleich die Möglichkeit die

[1]) An Sicherheit außerordentlich gewinnen würde diese Anschauung, wenn es gelänge, die Konstitution der Spaltsäure noch dadurch festzulegen, daß man versucht, das aus derselben vermutlich unter CO_2-Abspaltung entstehende alkaliunlösliche Zersetzungsprodukt vom Sp. 225° (vergl. Seite) als Verbindung von der Konstitution:



zu identifizieren.

eingangs dieser Arbeit beschriebene Bildung der fluoreszierenden Säure beim Erhitzen von SIII mit alkoholischem Methylamin auf 140°—150° zu erklären.

Da hiebei zunächst, wie die Ergebnisse der bei niedrigerer Temperatur durchgeführten Versuche schließen lassen, Bildung des Methylaminanlagerungsproduktes anzunehmen ist, diese aber auf einer Wasserabspaltung beruht, so kann man sich denken, daß unter dem Einfluß dieses Wassers zunächst eine Zersetzung in Phenylmethylpgrazolon und Spaltsäure statt hat, daß sich aber dann infolge der erhöhten Temperatur die Spaltungsprodukte im Sinne des eben klargelegten Schemas zu fluoreszierender Säure kondensieren.

Versucht man das Methylaminanlagerungsprodukt in diesem Sinne durch Erhitzen mit wässrigem Alkali unter Druck und erhöhter Temperatur in fluoreszierende Säure überzuführen, so findet man, daß dies höchstens spurenweise gelingt und daß statt der fluoreszierenden Säure Spaltsäure entsteht.

Es ist dies wahrscheinlich so zu erklären, daß in diesem Falle die große Menge des vorhandenen Wassers eine Rekondensation von Phenylmethylpyrazolon und Spaltsäure verhindert.

Führt man aber den Versuch mit alkoholischem Kali durch, so entsteht fluoreszierende Säure.

Hier ist offenbar die hindernde Wirkung des Wassers aufgehoben.

1 gr reinstes Methylaminanlagerungsprodukt wurde mit 15 gr alkoholischem Kali 1:3 im Druckrohr während 3 Stunden auf 140°—150° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Lösung sehr hell geworden und fluoreszierte lebhaft. Sie wurde mit Wasser verdünnt und mit Säure übersättigt, worauf ein voluminöser gelblichweißer Niederschlag ausfiel. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schieden sich nach kurzer Zeit weiße Nadeln (vergl. nebenstehende Figur) aus, die bei 276° schmolzen und alle Eigenschaften der fluoreszierenden Säure zeigten, darunter auch die der Umwandelbarkeit in Rhomboeder.

Wie weit neben der fluoreszierenden Säure etwa noch kleine Mengen von Spaltsäure gebildet worden waren, wurde als hier nebensächlich nicht weiter untersucht.

Wie auf Seite 9 dieser Arbeit angegeben ist, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Methylamin auf SIII neben dem Methylaminanlagerungsprodukt ein gelber alkaliunlöslicher Körper, der zurückbleibt, wenn man das mit Säure ausgefüllte Gemisch beider Körper mit sehr verdünntem Alkali behandelt.

Aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, erhält man dieses Produkt in Form schöner, rhombischer oft zu Drusen verwachsener Lamellen von reingelber Farbe, die bei 178°—179° schmelzen.

Zu Zwecken der Analyse wurde ein dreimal umkrystallisiertes, mikroskopisch völlig einheitliches und bis zur Gewichts-Konstanz im Toluolbad getrocknetes Produkt verwendet.

0·1776 gr	Substanz	gaben	0·4698 gr	CO_2,	0·0983 gr	H_2O
0·2204	„	„	0·5828	„	0·1063	„
0·1417	„	„	0·3756	„	0 0736	„
0·1918	„	„	27·7 cm³N	b=718	t°=19	
0·1240	„	„	18·1	b=713	t°=20	

Gefunden:

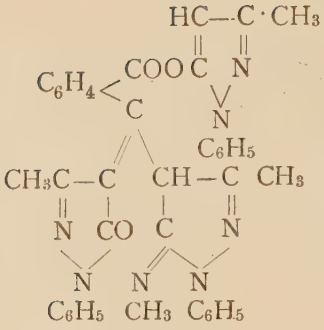
C = 72·16, 72·11, 72·29
H = 6·15, 5·41, 5·77
C = 15·66, 15·64

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger ergab:

$$1)\ M = 11.5\frac{100\ .\ 0{\cdot}3223}{12{\cdot}8\ .\ 0{\cdot}05} = 579$$

$$2)\ M = 11{\cdot}5\frac{100\ .\ 0{\cdot}4478}{7.48\ .\ 0\,12} = 574$$

Diese Zahlen würden auf einen Körper passen, der durch Kondensation von Phenylmethylpyrazolon und Methylaminanlagerungsprodukt entstanden ist und etwa die Konstitution:



Ester aus dem Methylanlagerungsprodukt und der Enolform des Phenylmethylpyrazolons.

haben könnte.

Ein solcher Körper, der auch gefärbt sein müßte verlangt:

	Gefunden:
C = 72·33	C = 72·16, 72·11, 72·29
H = 5·10	H = 6·15, 5.41, 5·77
N = 15 15	N = 15·66, 15·64

Von Wichtigkeit für eine künftige Aufklärung der Konstitution des Körpers dürfte eine Tatsache sein, die ich beobachtete, als ich bei der Trennung des gelben Körpers vom begleitenden Methylaminanlagerungsprodukt (vergl. Seite 9) die Behandlung mit Natronlauge länger wie gewöhnlich fortsetzte.

Es zeigte sich nämlich, daß durch die successive Behandlung mit verdünnter Natronlauge eine ganz allmähliche Zersetzung des gelben Produktes herbeigeführt wird, indem immer wieder auf's Neue kleine Mengen eines in Alkalien mit roter Farbe löslichen Körpers an die Natronlauge abgegeben werden, während der Rückstand schließlich weiß wird.

Der so erhaltene weiße Körper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und daraus in Krusten blendend weißer derber glitzernder Krystalle erhalten, die bei 210° schmelzen und unter dem Mikroskop flächenreiche Formen nebenstehender Art aufwiesen.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0·1133 gr Substanz gaben 0·3026 gr CO_2, 0·0592 gr H_2O
0·1879 „ „ 0·5018 „ 0·0972 „
0·1110 „ „ 17.4 cm^3N b=716 t^0=21·5

Gefunden:

C = 72·83, 72 83
H = 5 81, 5·75
N = 16 74

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger ergab

$$M = 11.5 \frac{100 \ . \ 0{\cdot}3993}{12{\cdot}3 \ . \ 0{\cdot}11} = 332$$

Derselbe weiße Körper konnte bald darauf in einer Operation aus dem gelben Produkt erhalten werden, indem dasselbe mit Alkali oder alkoholischem Kali gekocht wurde.

Es wird dann allmählich weiß, während die alkalische Lösung sich rot färbt.

Die Analysenzahlen stimmen gut auf ein Produkt, das durch Kondensation von 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon entstanden gedacht werden kann unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser.

Ein solches Produkt würde nämlich die empirische Formel: C_{20} H_{18} N_4O besitzen, welche folgende Werte erfordert:

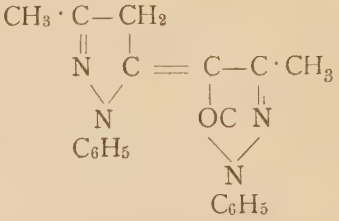
C = 72 73
H = 5·5
N = 16·97

Ein solches Kondensationsprodukt ist in der Literatur beschrieben. Es wurde von Mohr [1]) erhalten, als er größere Mengen von 1-3-5 Phenylmethylpyrazolon (100—150 gr) destillierte. Hiebei ging anfangs reines Pyrazolon über, im Laufe der Destillation erlitt jedoch das nicht überdestillierte Material im Destillierkolben eine allmähliche Zersetzung, indem sich an den oberen Teilen des Kolbens eine Substanz abschied, die aus siedendem Alkohol umkrystalli-

[1]) Mohr, Berichte der Chem. Gesellschaft B. 38[3] S. 257.

siert fast farblose Prismen mit sehr schwachem Stich ins Bräunliche absetzte, deren Sp. 256° war.

Mohr sagt, es unterläge wohl keinem Zweifel, daß bei der Bildung der Verbindung die Phenyl- und die Methylgruppe intakt bleibt und der Körper entweder die Konstitution:



besitzt, oder einer der naheliegenden desmotropen Formen entspricht.

Die von ihm für seinen Körper gefundenen Werte sind:

	Theorie:
C = 73·1, 73.1	C = 72 73
H = 5 5, 5 5	H = 5·5
N = 17·0	N = 16 97

Trotzdem nun das von Mohr beschriebene Produkt nicht mit dem meinigen identisch ist, erscheint es auf Grund der gefundenen Analysenwerte und der Molekulargewichtsbestimmung doch nicht ausgeschlossen, daß der Körper vom Sp 210° ebenfalls ein Kondensationsprodukt aus 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon ist.

Würde dies der Fall sein, so würde obige Auffassung des gelben Körpers sehr gestützt werden, denn es würde dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der gelbe Körper einen leicht abspaltbaren Phenylmethylpyrazolonrest enthält.

Die nähere Untersuchung beider Körper wird Gegenstand einer besonderen Arbeit sein.

Einwirkung von Aethylamin auf S_{III}.

Wie im Vorstehenden gezeigt worden ist, führt die Einwirkung von alkoholischem Methylamin auf S_{III} bei

Temperaturen von 140°—150° zu fluoreszierender Säure, bei Wasserbadtemperatur dagegen zu einem Gemisch, das teilweise besteht aus einem Anlagerungsprodukt, teilweise aus einem komplizierten, in seiner Konstitution bisher nicht aufgeklärten Kondensationsprodukt.

Die Einwirkung von Aethylamin auf SIII liefert bei Temperaturen von 140°—150° ebenfalls fluoreszierende Säure. Bei Wasserbadtemperatur trat jedoch insoferne ein Unterschied auf, als hier statt eines Gemisches nur Anlagerungsprodukt entstand.

Einwirkung bei 140°—50°.

5 gr SIII wurden mit 25 gr 12%igem alkoholischem Aethylamin, (der 6fachen theoritischen Menge) während 7 Stunden im Druckrohr auf 140°—150) erhitzt.

Nach dieser Zeit war eine hellgelbe stark fluoreszierende Lösung entstanden, aus welcher Salzsäure einen gelblichweißen flockigen Niederschlag fällte, der aus Alkohol umkrystallisiert WI in Form der bekannten bläulich weißen Nadeln von Sp. 276° lieferte.

Einwirkung bei Wasserbadtemperatur.

5 gr SIII wurden mit 25 gr 12%igem alkoholischem Aethylamin (der 6fachen theoretischen Menge) während 7 Stunden im Druckrohr auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach dieser Zeit zeigte sich im Rohre ein weißer Bodensatz von SIII (Sp. 261°) und darüber eine rote Lösung. Die Menge an unverändertem SIII betrug 1/4 gr. Die filtrierte Lösung wurde hierauf mit Wasser verdünnt und mit HCl behandelt, wobei ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag ausfiel, der nach dem Trocknen eine ziegelrote Farbe zeigte.

Aus Aceton und Wasser umkrystallisiert, erhält man das Produkt schon nach kurzer Zeit in schönen dunkel-

granatroten, glitzernden Krystallen, die unter dem Mikroskop einheitliche prismatische Formen von nebenstehendem Längsschnitt aufweisen. Aus wenig absolutem Alkohol krystallisiert, kommt der Körper derber und oft zu Drusen verwachsen heraus. Zerdrückt liefert er ein ziegelrotes Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°. In Alkali ist der Körper vollständig löslich.

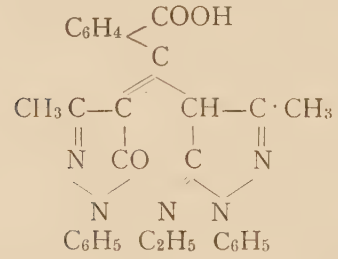
Zu Zwecken der Analyse wurde ein wiederholt aus Aceton und hierauf noch aus absolutem Alkohol umkrystallisiertes, mikroskopisch einheitliches Präparat verwendet.

0·1889 gr	Substanz gaben	0·4910 gr	CO_2,	0·0950 gr	N_2O
0·2014	„	0·5222	„	0·1051	„
0·1122	„	0.2934	„	0·0574	„
0·1250	„	16·4	cm^3N	b=722	t^0=20
0·1708	„	22·4	„	=723	=20

Gefunden:

C = 70·89, 70 73, 71·33
H = 5·58, 5·79, 5·69
M = 14·24, 14·25

Diese Zahlen passen auf einen dem Methylaminanlagerungsprodukt analog zusammengesetzten Körper, dem man demnach die Formel:



$= C_{30}H_{27}N_3O_5$

Berechnet:

C = 71.28
H = 5.34
N = 13.86

zusprechen muß.

Daß dieser Körper obiger Formel entspricht und sich genau so verhält, wie das Methylaminanlagerungsprodukt, zeigt sich im Folgenden.

Mit alkoholischem Kali im Druckrohr auf 150° erhitzt, lieferte das Produkt fluoreszierende Säure, mit Nitrobenzol

Sii. Beim Kochen mit wässrigem Kali wurde es unter Bildung einer Säure gespalten, die aus Alkohol in glänzenden etwas gelblich gefärbten Blättchen krystallisiert, die unter dem Mikroskop betrachtet nebenstehende einheitliche Form aufweisen. Der Schmelzpunkt liegt bei 178°.

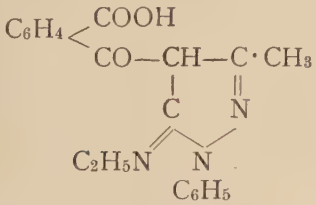
Die Analyse ergab:

0·1718 gr Substanz gaben 0·4312 gr CO_2, 0·0890 gr H_2O
0·1716 „ „ 0·4298 „ 0·0887 „
0·0521 „ „ 5·9 cm^3N b=717 t^0=21

Gefunden:

C = 68·45, 68·31
H = 5·75, 5·74
N = 12·14

Vergleicht man diese Werte mit denen, die für die Spaltsäure des Methylaminanlagerungsproduktes gefunden wurden, so sieht man, daß die Spaltsäure des Aethylproduktes eine analoge Zusammensetzung besitzt. Ihre Konstitution wäre demgemäß die folgende:



$= C_{20}H_{19}N_3O_3$

Berechnet:

C = 68.76
H = 5.44
N = 12.03

Um die Analogie völlig zu zeigen, wurden mit der Spaltsäure des Aethylaminanlagerungsproduktes noch die gleichen Kondensationsversuche durchgeführt, wie mit der Spaltsäure des Methylaminproduktes.

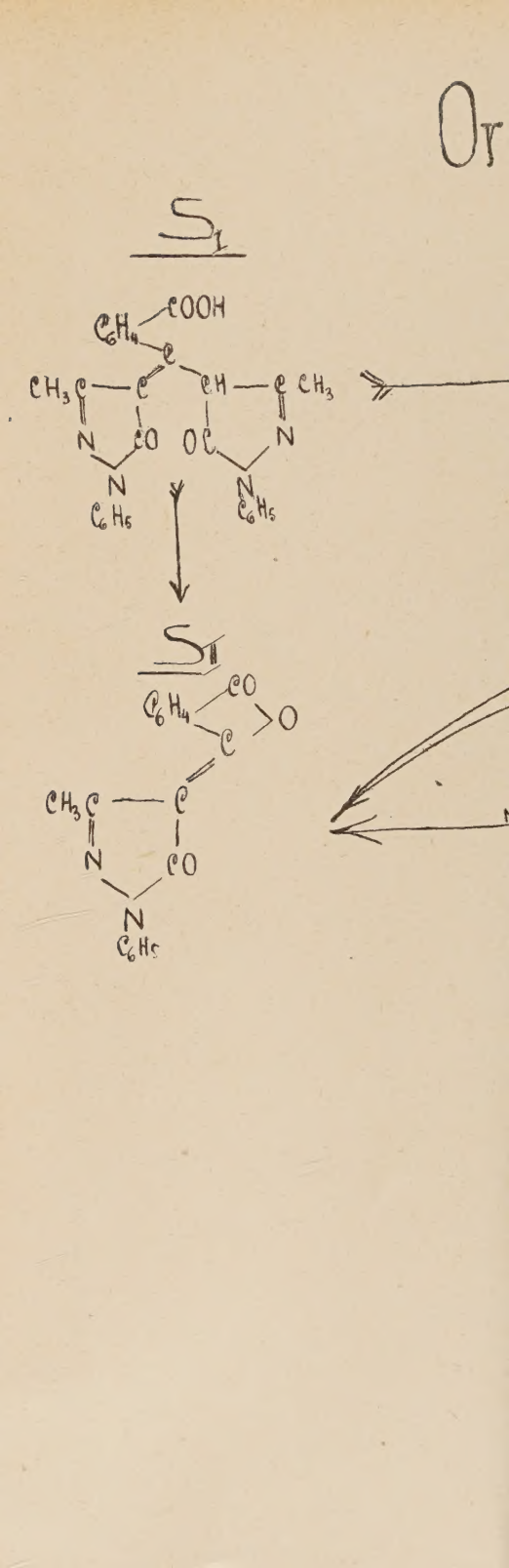
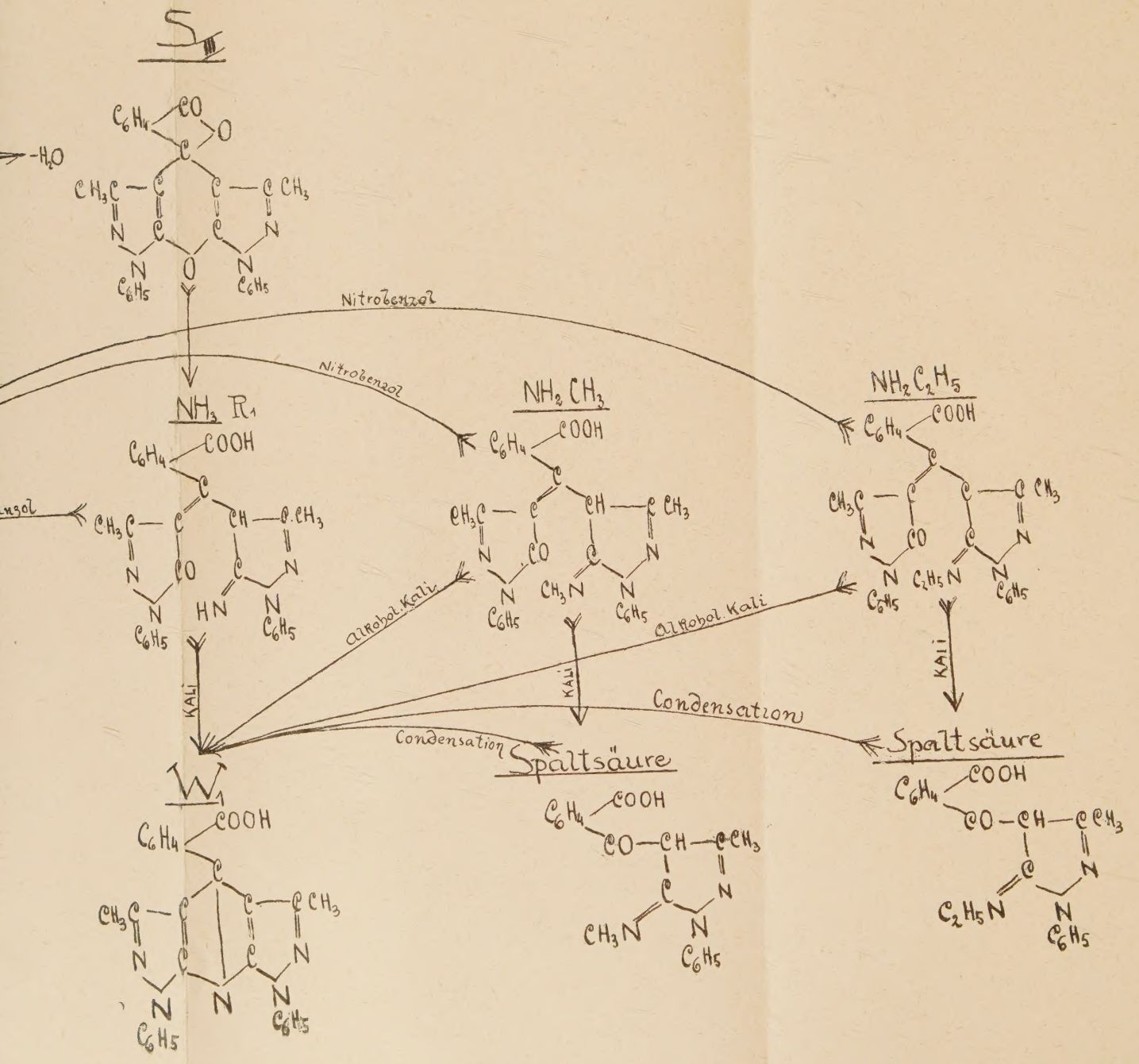
Hiebei deckten sich die Erscheinungen völlig mit den dort beobachteten. Auch hier führt das Erhitzen der Spaltsäure für sich allein unter lebhafter Gasblasenentwicklung quantitativ zu einem alkaliumlöslichen Produkt, das aus Alkohol in mehr oder minder lang gestreckten gelblichen Säulchen vom Sp. 203°—205° krystallisiert. Kondensiert man die Aethlaminspaltsäure mit der theoretischen Menge von Phenylmethylpyrazolon, so resultiert fluoreszierende

Säure und neben ihr das oben erwähnte alkaliumlösliche Zersetzungsprodukt vom Sp 203°—205°.

Verwendet man bei der Kondensation die 3fache theoretische Menge von Phenylmethylpyrazolon, so tritt die Gasentwicklung wiederum weit zurück und die Mengen fluoreszierender Säure werden erheblicher.

Die völlige Uebereinstimmung beider Anlagerungsprodukte macht eine Wiederholung der hiebei stattfindenden Vorgänge überflüssig, zur besseren Uebersicht möge jedoch noch folgende Tabelle angeschlossen sein:

Or


S I
COOH
C6H4
CH3
CH
CH3
CO
CO
N
N
C6H5
C6H5
S II
CO
C6H4
O
CH3
CO
N
N
C6H5

entierungstabelle